



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 483 480 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **91114493.9**

⑤① Int. Cl.⁵: **C07F 7/18**

㉔ Anmeldetag: **29.08.91**

㉓ Priorität: **31.10.90 DE 4034612**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.05.92 Patentblatt 92/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

⑦② Erfinder: **Bernhardt, Günther, Dr.**
Rheinstrasse 33
W-5205 St. Augustin 2(DE)
Erfinder: **Steffen, Klaus-Dieter, Dr.**
Röckelstrasse 36
W-5202 Hennef 1(DE)
Erfinder: **Haas, Margret**
Uerdinger Strasse 7
W-5000 Köln 60(DE)
Erfinder: **Kragl, Heinz**
Eichendorffstrasse 25
W-5210 Troisdorf 15(DE)

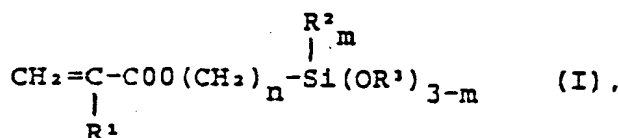
⑤④ Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy-oder Acryloxygruppen enthaltende Organosilanen.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxygruppen enthaltenden Organosilanen durch Umsetzung von Alkalimethacrylaten oder -acrylaten mit Chloralkylsilanen beschrieben. Als Phasentransfer-Katalysator werden dabei quaternäre Pyridiniumhalogenide eingesetzt.

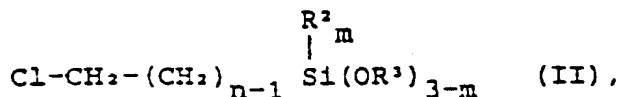
EP 0 483 480 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxygruppen enthaltenden Organosilanen, die im folgenden auch als Acrylsilane bezeichnet werden. Das Verfahren basiert auf der bekannten Umsetzung von Alkalimethacrylaten oder Alkaliacrylaten mit Chloralkylsilanen in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren.

Diese Umsetzung ist in der japanischen Patentanmeldung 51348/65 beschrieben; dort wird ausgesagt, daß Acrylsilane der allgemeinen Formel I



in der R^1 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, R^3 Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, m entweder 0 oder 1 oder 2 und n eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten, durch Umsetzung von festen Alkalisalzen der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit Chloralkylsilanen der allgemeinen Formel II



in der R^2 und $\text{R}^3 = \text{C}_1$ - bis C_4 -Alkylgruppen, m = 0 bis 2 und n = 1 bis 4 bedeuten, in Gegenwart von quaternären Ammoniumsalzen als Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalysatoren hergestellt werden können.

Als Phasentransfer-Katalysatoren werden in der japanischen Anmeldung Triethylamin, Dimethylanilin, Tetramethylammoniumchlorid und Benzyltrimethylammoniumchlorid genannt. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen werden in den Beispielen der japanischen Patentanmeldung für die Umsetzung zwischen der festen Phase, bestehend aus dem Alkalisalz der Methacryl- oder Acrylsäure, und der flüssigen Phase, bestehend aus dem Chloralkylsilan, als Phasentransfer-Katalysatoren verwendet.

Zur Durchführung der Umsetzung sind bei Anwendung dieser Katalysatoren hohe Reaktionstemperaturen von 140 °C bis 180 °C erforderlich, wobei die Reaktionszeit teilweise bis zu 10 Stunden beträgt. Es sind außerdem hohe Überschüsse an Chloralkylsilanen, die bis zum 10fachen der Molmenge an Alkalimethacrylat oder -acrylat betragen können, erforderlich. Weiterhin müssen zusätzliche Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, Toluol oder Xylol, eingesetzt werden.

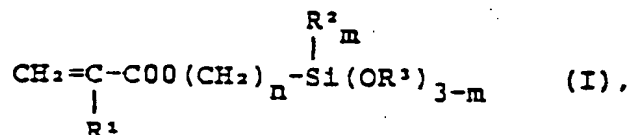
Die Ausbeuten an Organosilanen liegen bei diesem bekannten Verfahren deutlich unter 90 % und erreichen häufig nur Werte von 70 %. Bei einem Molverhältnis von Alkali(meth)acrylat/Chloralkylsilan von 1 : 1 beträgt die Ausbeute sogar nur 65 %, und als Begleitprodukt entstehen große Mengen polymeren Materials. Außerdem stellen die großen Überschüsse an Chloralkylsilanen, das zusätzliche Lösungsmittel, die langen Reaktionszeiten und die anzuwendenden hohen Reaktionstemperaturen entscheidende Nachteile dar. Lange Reaktionszeiten und hohe Überschüsse an Chlorsilanen führen zu einer erheblichen Minderung der Raum-Zeit-Ausbeute. Außerdem verschlechtern die hohen Überschüsse an Chloralkylsilanen und die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels die Energiebilanz bei der destillativen Reindarstellung der Organosilane. Ferner wirkt sich die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels nachteilig auf die Ausbeute an Organosilanen aus.

Hohe Temperaturen begünstigen nicht nur die Ausbildung unerwünschter polymerer Produkte, sondern führen auch zu einem nahezu quantitativen Zerfall der quaternären Ammoniumsalze. Dem Fachmann ist bekannt, daß quaternäre Ammoniumsalze oberhalb 110-120 °C schnell zerfallen. Infolge Anionenaustausches von Halogenid gegen (Meth)acrylat entstehen beim thermischen Zerfall der quaternären Ammoniumsalze siliciumfreie Methacrylsäure- oder Acrylsäureester und tertiäre Amine. Aus Trimethylbenzylammoniummethacrylat oder -acrylat können als Zerfallprodukte die entsprechenden hochsiedenden Methacrylsäure- oder Acrylsäurebenzylester und Dimethylbenzylamin entstehen, die durch Destillation nur schwer von den Acrylsilanen abzutrennen sind. Dem Fachmann ist bekannt, daß diese Verunreinigungen die Anwendung der Acrylsilane der allgemeinen Formel I erheblich stören oder sogar verhindern können. So bilden die Benzylsäureester auf wäßrigen Lösungen der Acrylsilane ölarartige Filme und verhindern den Einsatz solcher

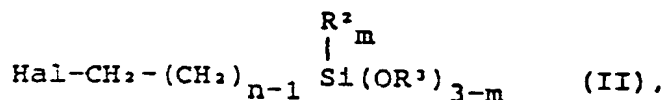
Lösungen als Schichten für Glasfasern. Andererseits können tertiäre Amine den Einsatz von Acrylsilanen in peroxydisch initiierten Polymerisationsreaktionen beeinträchtigen, da sie die Polymerisationsgeschwindigkeit in unerwünschter Weise steigern können.

Es bestand deshalb das Problem, die Umsetzung zwischen Alkali(meth)acrylaten und Chloralkylsilanen unter Bildung von Acrylsilanen so zu führen, daß man bei niedrigen Reaktionstemperaturen arbeiten kann, eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute erhält und der Anteil an polymeren Reaktionsprodukten, siliciumfreien Methacrylsäure- oder Acrylsäureestern und tertiären Aminen möglichst gering ist.

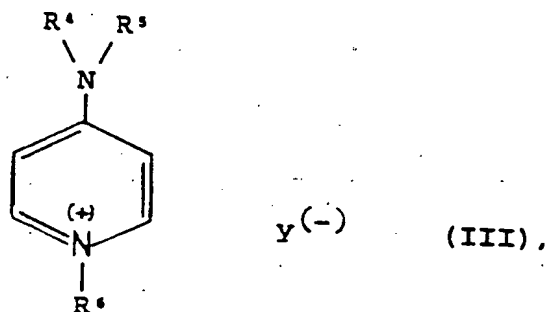
Als Lösung dieses Problems wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsilanen der allgemeinen Formel I



in der R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, R^3 für Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxyalkylgruppen mit einer Gesamt-C-Zahl von 2 bis 4, m für 0 oder 1 oder 2 und n für 1 oder 3 oder 4 stehen, durch Umsetzung von Alkalisalzen der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel II



in der R^2 , R^3 , m und n wie oben definiert sind und Hal für Chlor oder Brom steht, in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Phasentransfer-Katalysator Pyridiniumsalze der allgemeinen Formel III verwendet,



in der $\text{Y}^{(-)}$ für ein Halogenid-Ion und R^4 , R^5 und R^6 für gleiche oder ungleiche aliphatische Reste mit 1 bis 12 C-Atomen und/oder cycloaliphatische Reste mit 5 bis 7 C-Atomen und/oder Benzylreste stehen, oder R^4 und R^5 gemeinsamer Bestandteil einer Gruppierung $\{\text{CH}_2\}_a$ sein können, worin a für 4, 5 oder 6 steht und der Ring zwischen zwei C-Atomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, oder R^6 ein Organosilanrest der um Hal verminderten Verbindung der allgemeinen Formel II sein kann und die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 150 °C durchgeführt wird.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann man bei erheblich niedrigeren Temperaturen als bei dem in der japanischen Veröffentlichung beschriebenen Verfahren arbeiten und erhält dennoch Ausbeuten, die weit höher sind als bei der bekannten Verfahrensweise. Insbesondere ist der Anteil an polymeren Produkten, siliciumfreien Methacrylsäure- oder Acrylsäureestern und tertiären Aminen äußerst gering, da die erfindungsgemäß verwendeten Pyridiniumsalze eine deutlich höhere Thermostabilität aufweisen als die Phasentransfer-Katalysatoren auf Basis von quaternären Ammoniumsalzen.

Die erfindungsgemäß geeigneten Pyridiniumsalze sind solche, die der vorgenannten Formel III entsprechen. Als Beispiele werden genannt:

- 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-dimethylamino-pyridinium-bromid,
- 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-di-n-butylamino-pyridinium-chlorid,
- 5 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-di-n-hexylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-Neopentyl-4-(4'-methyl-piperidiny)-pyridinium-chlorid,
- 1-n-Octyl-4-dimethylamino-pyridinium-bromid,
- 1-Neopentyl-4-di-n-butylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-(4'-methyl-piperidiny)-pyridinium-chlorid,
- 10 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-morpholiny-pyridinium-chlorid,
- 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(3'-Triethoxysilyl-propyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-di-n-butylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-(4'-methyl-piperidiny)-pyridinium-chlorid,
- 15 1-Trimethoxysilyl-methyl-4-di-n-hexylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(4'-Trimethoxysilyl-butyl)-4-di-n-butylamino-pyridinium-chlorid,
- 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-di-cyclohexylamino-pyridinium-chlorid oder
- 1-(3'-Triethoxysilyl-propyl)-4-di-benzylamino-pyridinium-chlorid.

Auch Bis-Salze, wie das 1,10-Bis-(4-di-hexylamino-pyridinium)-decan-dibromid, sind geeignet.

- 20 Besonders geeignet sind 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid und 1-(3'-Triethoxysilyl-propyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pyridiniumsalze können durch gemeinsames Erhitzen der Basispyridine mit einem Teil oder der Gesamtmenge des Halogenalkylsilans vor der Umsetzung mit dem Alkalisalz der (Meth)acrylsäure in situ hergestellt werden.

- 25 Aufgrund des Einsatzes der beschriebenen Pyridiniumsalze als Katalysatoren wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Alkalisalzen der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel II im Vergleich zu den bekannten Verfahren erheblich gesteigert, wobei gleichzeitig die Reaktionstemperatur erniedrigt und die Reaktionsdauer verkürzt werden. So beträgt die Reaktionstemperatur in dem erfindungsgemäßen Verfahren 80 °C bis 150 °C, vorzugsweise 100 °C bis 140 °C, und die
- 30 Reaktionsdauer zwischen 15 und 180 Minuten, vorzugsweise zwischen 30 und 120 Minuten.

Der Katalysator wird in Mengen von 0,001 Molen bis 0,05 Molen, bevorzugt in Mengen von 0,005 Molen bis 0,03 Molen, bezogen auf 1 Mol Alkalimethacrylat oder -acrylat, verwendet.

- Die Reaktionspartner werden im allgemeinen im stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingesetzt. Ein geringer Überschuß sowohl von Halogenalkylsilanen als auch des Alkali(meth)acrylats ist möglich, so
- 35 daß das Molverhältnis des eingesetzten Alkali(meth)acrylats zu dem Halogensilan bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 beträgt.

- Vorzugsweise wird die Reaktion in Abwesenheit von zusätzlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die Umsetzung in Gegenwart von organischen wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen), die beispielsweise mit einem Reaktionspartner zusammen in das Reaktionssystem eingeführt
- 40 werden, zu beginnen. Solche Lösungsmittel sollen jedoch dann im Verlauf der Umsetzung, vorzugsweise bereits zu Beginn der Umsetzung, weitgehend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

- Durch die Vermeidung von hohen Überschüssen an Halogenalkylsilanen und durch den Verzicht auf zusätzliche Lösungsmittel bei der Umsetzung werden sowohl hohe Raum-Zeit-Ausbeuten als auch eine günstige Energiebilanz erreicht, da das Abdestillieren von nicht reaktiv genutzten Chloralkylsilanen und von
- 45 Lösungsmitteln entfällt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Vergleich zu bekannten Verfahren ohne aufwendige Kolonnendestillationen Acrylsilane von hoher Reinheit erhalten.

- Als Alkalimethacrylate oder Alkaliacrylate werden erfindungsgemäß die entsprechenden Kalium- oder Natriumsalze verwendet. Sie können sowohl in fester Form, aber auch in Form von Lösungen oder Dispersionen in einem geeigneten Lösungsmittel in die Reaktion eingesetzt werden. Eine bevorzugte
- 50 Durchführungsform besteht darin, solche Methacrylate oder Acrylate einzusetzen, die durch Neutralisation von Methacrylsäure oder Acrylsäure mit alkoholischen Lösungen von Kaliumalkoholaten oder Natriumalkoholaten hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Lösungen oder Dispersionen werden mit den Halogenalkylsilanen und dem Phasentransfer-Katalysator vermischt, und anschließend werden die Alkohole abdestilliert, wobei mit der Entfernung der Alkohole die Reaktion zwischen Alkalimethacrylaten oder -acrylaten mit den
- 55 Halogenalkylsilanen einsetzt.

Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Halogenalkylsilane der allgemeinen Formel II sind:

Chlormethyldimethylmethoxysilan,
3-Chlorpropyltrimethoxysilan,

3-Chlorpropyltriethoxysilan,
 3-Chlorpropyl-tris-(methoxyethoxy)silan,
 3-Chlorpropyl-methyl-dimethoxysilan,
 3-Chlorpropyl-butyl-dimethoxysilan,
 5 4-Chlorbutyltrimethoxysilan,
 4-Chlorbutyl-methyl-dimethoxysilan,
 4-Chlorbutyl-tris-(methoxyethoxy)silan.

Die Umsetzung der Alkylmethacrylate oder -acrylate mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel II erfolgt durch Abmischung der Reaktanden und des Phasentransfer-Katalysators im gewählten Molverhältnis.
 10 Anschließend wird die dabei erhaltene Reaktionsmischung unter ständiger Durchmischung auf die Reaktionstemperatur gebracht; dabei werden ggf. anwesende zusätzliche Lösungsmittel abdestilliert.

Nach Beendigung der Umsetzung werden die gebildeten Acrylsilane in an sich bekannter Weise isoliert. Zweckmäßigerweise werden sie abdestilliert, entweder nach Abtrennung von ausgefallenem Alkalichlorid oder direkt aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch. Zur Schonung der Acrylsilane ist es im allgemeinen
 15 zweckmäßig, die Destillation unter reduziertem Druck durchzuführen.

Es ist von Vorteil, bereits während der Umsetzung dem Reaktionsgemisch an sich bekannte Polymerisationsinhibitoren zuzusetzen. Dazu geeignete Substanzen sind z. B.

Hydrochinon,
 Hydrochinonmonomethylether,
 20 N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin,
 Phenyl-2-naphthylamin,
 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol,

die in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Acrylsilan, hinzugefügt werden. Die Polymerisationsinhibitoren können für sich allein oder in Abmischungen verwendet werden. Auch das destillierte oder
 25 auf andere Weise isolierte Reinprodukt wird vorteilhafterweise mit den gleichen Inhibitoren versetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Acrylsilane werden beispielsweise als Haftvermittler in Schichten für Glasfasern verwendet.

Beispiel 1

30 86 g (1 Mol) Methacrylsäure werden unter Rühren mit 280 g einer 25 %igen Kaliummethylatlösung in Methanol neutralisiert. Anschließend werden unter fortgesetztem Rühren 0,6 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, 2,8 g (0,009 Mole) 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid und 198,5 g (1 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan hinzugefügt und das Methanol abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird für 1,5
 35 Stunden bei 125 °C gehalten und nach Kühlung vom entstandenen KCl filtriert. Das KCl wird mit Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert. Es werden 230 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 82 °C (0,4 mbar) erhalten, was einer Ausbeute von 92,7 %, bezogen auf die eingesetzte Methacrylsäure, entspricht. Die Reinheit beträgt 98,5 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren von 4-Dimethylaminopyridin und 0,01 % 2-Ethylhexylmethacrylat nachweisbar.
 40

Beispiel 2

110,2 g (1 Mol) Kaliumacrylat werden mit 198,5 g (1 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 2,8 g (0,01
 45 Mole) 1-Neopentyl-4-(4'-methyl-piperidiny)-pyridinium-chlorid und 0,3 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin gemischt und unter Rühren auf 128 °C erhitzt. Nach 2 Stunden wird abgekühlt und das als Nebenprodukt entstandene KCl filtriert. Das KCl wird mit 50 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert, wobei 108,5 g 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 80 °C (0,5 mbar) erhalten werden. Bezogen auf eingesetztes Kaliumacrylat beträgt die Ausbeute 92,7 %. Die Reinheit beträgt 98,8 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren
 50 von Neopentylacrylat und 4-(4'-Methyl-piperidiny)-pyridin nachweisbar.

Beispiel 3

55 54 g (0,5 Mole) Natriummethacrylat werden mit 99,3 g (0,5 Molen) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 1,6 g (0,006 Molen) 1-(2'-Ethyl-hexyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid und 0,4 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin gemischt und unter Rühren 1,5 Stunden auf 120 °C erhitzt. Das als Nebenprodukt gebildete Natriumchlorid wird abfiltriert und mit 80 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das

Methanol abgedampft und der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert, wobei 112 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 82 °C (0,4 mbar) erhalten werden. Bezogen auf eingesetztes Natriummethacrylat beträgt die Ausbeute 90,3 %. Die Reinheit beträgt 98,5 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren von 2-Ethylhexylmethacrylat und 4-Dimethylamino-pyridin nachweisbar.

Beispiel 4

124 g (1 Mol) Kaliummethacrylat werden mit 198,5 g (1 Mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 2,7 g 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid und 0,5 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin gemischt und unter Rühren auf 135 °C erhitzt. Nach 1 Stunde wird abgekühlt, das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert und mit 60 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Es werden 225 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 82 °C (0,4 mbar) erhalten. Bezogen auf eingesetztes Kaliummethacrylat beträgt die Ausbeute 90,7 %. Die Reinheit beträgt 99,0 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren von 4-Dimethylamino-pyridin nachweisbar. Eine 2 %ige Lösung in Wasser vom pH 4 enthält keinerlei ölige Abscheidung.

Beispiele 5 bis 8

In Abänderung von Beispiel 4 werden anstelle von 3-Chlorpropyltrimethoxysilan und des Phasentransfer-Katalysators 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid die in Tabelle 1 angegebenen Chloralkylsilane und die Katalysatoren A bis D verwendet, bei sonst gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 4. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Ausbeuten und die Siedepunkte der entsprechenden Methacrylorsilane aufgeführt.

Beispiel 9

1,74 g (0,015 Mole) 4-Dimethylaminopyridin werden in 201,5 g (1,015 Mole) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan gelöst, unter Rühren auf 135 °C erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlung auf 60 °C werden 124,2 g (1 Mol) Kaliummethacrylat und 0,6 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin hinzugefügt. Die Mischung wird wieder auf 135 °C gebracht. Nach 1 Stunde wird abgekühlt, das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert und mit 80 g Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Methanol abgedampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Es werden 228,1 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Siedepunkt 83 °C (0,4 mbar) erhalten. Bezogen auf eingesetztes Kaliummethacrylat beträgt die Ausbeute 92 %. Die Reinheit beträgt 99,0 %. Im Gaschromatogramm sind nur Spuren von 4-Dimethylamino-pyridin nachweisbar.

Vergleichsbeispiel

Es wird das Beispiel 4 wiederholt, jedoch anstelle von 1-(3'-Trimethoxysilylpropyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid wird als Phasentransfer-Katalysator Trimethylbenzylammoniumchlorid in einer Menge von 3,0 g (0,016 Mole) eingesetzt. Bei der Destillation des Filtrats unter reduziertem Druck werden 195 g Destillat vom Siedebereich 60 bis 86 °C (0,3 mbar) erhalten. Die gaschromatographische Analyse ergibt einen Anteil von 35,0 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, was einer Ausbeute von 14,1 %, bezogen auf eingesetztes Kaliummethacrylat, entspricht. Das Destillat enthält 0,37 % Dimethylbenzylamin und 0,48 % Benzylmethacrylat. Durch Destillation über eine Füllkörperkolonne (Füllmaterial Raschig-Ringe) unter reduziertem Druck werden 28,5 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan vom Kp. 90 °C (1 mbar) erhalten. Die Reinheit beträgt nach gaschromatographischer Analyse 97,1 %. Eine 2 %ige Lösung in Wasser vom pH 4 enthält auf der Oberfläche einen deutlich wahrnehmbaren Ölfilm. Dieser wurde nach Extraktion mit n-Hexan durch massenspektroskopische Analyse als Gemisch aus Dimethylbenzylamin und Benzylmethacrylat identifiziert.

Tabelle 1

Beispiel	Chloralkylsilan [1 Mol]	Phasentransfer- Katalysator Bez.	Methacryloxysilan	Ausbeute ⁺ g	Ausbeute ⁺ %	Siedepunkt °C / mbar
5	3-Chlorpropyl- triethoxysilan	A	3-Methacryloxypropyl- triethoxysilan	268,2	92,3	92 / 0,25 ¹⁾
6	Chlormethyl-di- methylethoxysilan	B	Methacryloxymethyl-di- methyl-methoxysilan	169,7	90,2	70 / 19,5 ²⁾
7	4-Chlorbutyl- triethoxysilan	C	4-Methacryloxy-butyl- triethoxysilan	239,2	91,2	82 / 0,15 ³⁾
8	3-Chlorpropyl- methyl-dimethoxysilan	D	3-Methacryloxypropyl- methyl-dimethoxysilan	216,9	93,3	66,5 / 0,25 ⁴⁾

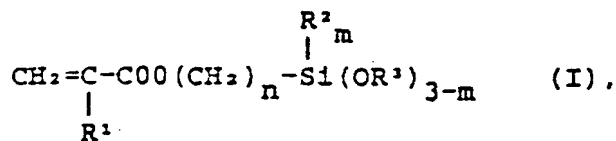
⁺) bezogen auf einge-
setztes Kaliummeth-
acrylat

- A 1-(3'-Triethoxysilyl-propyl)-4-dimethylamino-pyridinium-chlorid
 B 1-Trimethoxysilylmethyl-4-di-n-hexylamino-pyridinium-chlorid
 C 1-(4'-Trimethoxysilyl-butyl)-4-di-n-butyl-amino-pyridinium-chlorid
 D 1-(3'-Trimethoxysilyl-propyl)-4-di-n-butyl-amino-pyridinium-chlorid

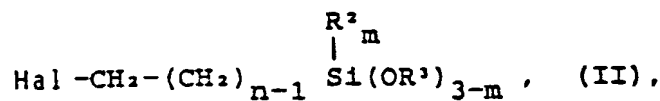
1-4) Die Destillate enthalten nur Spuren der Basis-Pyridine.

Patentansprüche

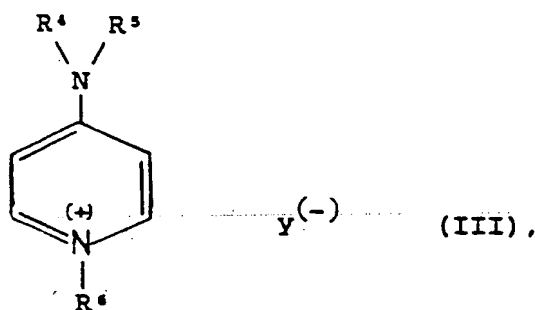
- Verfahren zur Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxygruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel I



in der R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, R^3 für Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxyalkylgruppen mit einer Gesamt-C-Zahl von 2 bis 4, m für 0 oder 1 oder 2 und n für 1, 3 oder 4 stehen, durch Umsetzung von Alkalimethacrylaten oder -acrylaten mit Halogenalkylsilanen der allgemeinen Formel II



in der R^2 , R^3 , m und n wie oben definiert sind und Hal für Chlor oder Brom steht, in Anwesenheit von Phasentransfer-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 °C bis 150 °C durchgeführt wird und als Katalysatoren Pyridiniumsalze der allgemeinen Formel III verwendet werden



in der $\text{Y}^{(-)}$ für ein Halogenid-Ion und R^4 , R^5 und R^6 für gleiche oder ungleiche aliphatische Reste mit 1 bis 12 C-Atomen und/oder cycloaliphatische Reste mit 5 bis 7 C-Atomen und/oder Benzylreste stehen, oder R^4 und R^5 gemeinsamer Bestandteil einer Gruppierung $\{\text{CH}_2\}_a$ sein können, worin a für 4, 5 oder 6 steht und der Ring zwischen zwei C-Atomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, oder R^6 ein Organosilanrest der um Hal verminderten Verbindung der allgemeinen Formel II sein kann.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pyridiniumsalze 1-(3'-Trialkoxysilylpropyl)-4-dimethylamino-pyridiniumchloride verwendet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des eingesetzten Alkalimethacrylats oder -acrylats zu dem Halogenalkylsilan der Formel II 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 beträgt.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 11 4493

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
Y	US-A-4 946 977 (BERNHARDT, G. ET AL) * the whole document *	1-3	C07F7/18
Y	TETRAHEDRON LETTERS vol. 25, no. 32, 1984, pages 3383 - 3386; BRUNELLE, D.J. ET AL: 'N-ALKYL-4-(N',N'-DIALKYLAMINO)PYRIDINIUM SALTS: THERMALLY STABLE PHASE TRANSFER CATALYSTS FOR NUCLEOPHILIC AROMATIC DISPLACEMENT' * the whole document *	1-3	
A	US-A-4 647 683 (MANIS, P.A.) * the whole document *	1-3	
A	JP-A-62 053 995 (TORAY IND. INC.) * the whole document *	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 213983V, DEHMLow, E.V. ET AL: 'APPLICATIONS OF PHASE TRANSFER CATALYSIS. PART 47. RELATIVE STABILITIES AND PERFORMANCES OF VARIOUS PHASE TRANSFER CATALYSTS' page 542 ; * abstract * & J. CHEM. RES., SYNOP. no. 7, 1989, pages 224 - 225;	1-3	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5) C07F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 23 JANUARY 1992	Examiner RINKEL L.J.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

